

文章编号:1671-6833(2018)04-0036-05

零价铁对上流式固定床中生物氧化三价砷的影响

万俊锋,蔡利芳,张玉聪,王 岩

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:研究了零价铁(ZVI)的存在对生物氧化及去除水体中三价砷( $As^{III}$ )的可能影响.将石英砂及负载有零价铁的石英砂分别作为载体材料填充到两个平行的上流式固定床反应器(R1和R2)中并接种驯化微生物.在整个试验期间,通过改变不同水力停留时间 $t_{HR}$ 来研究微生物氧化 $As^{III}$ 的规律.结果表明,上流式固定床反应器的底层生物氧化 $As^{III}$ 的能力最高;当 $t_{HR}$ 较高时,R1和R2对 $As^{III}$ 的氧化效率均能达到100%;在 $t_{HR}$ 缩短至40 min时,R2比R1氧化效率高.ZVI的存在更有利于生物氧化 $As^{III}$ .

关键词:地下水;亚砷酸盐;生物氧化;零价铁;水力停留时间

中图分类号:X523 文献标志码:A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2018.01.017

0 引言

众所周知,砷(As)作为一种致癌物往往由于自然地质作用或人为活动导致地下水砷污染.世界上一些大型地下含水层被证实砷浓度已达到“mg/L”级别,其中在中国、越南、智利、罗马尼亚、墨西哥、印度和美国等许多地区尤为突出<sup>[1]</sup>.我国地下水中砷污染状况不容乐观,卫生部数据显示,我国暴露于50 μg/L高砷地下水的人口约为185万<sup>[2]</sup>.长期暴露于砷环境下可能导致癌症、呼吸道疾病等其他严重疾病<sup>[3]</sup>.世界卫生组织将饮用水砷标准限定为10 μg/L.因此,研究治理含砷地下水和提高处理效率具有重要的实际意义.目前,常用的砷污染治理方法有吸附法<sup>[4]</sup>、生物修复技术<sup>[5]</sup>、离子交换技术<sup>[6]</sup>和膜过滤<sup>[7]</sup>.其中,生物修复技术是较为经济、环境友好的方法.由于地下水中砷的主要存在形式是 $As^{III}$ , $As^{III}$ 的毒性约为五价砷( $As^V$ )的60倍<sup>[8]</sup>,而且 $As^V$ 在水体中的存在形式为 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ ,比不带电荷的 $As^{III}$ ( $H_3AsO_3^0$ )更容易被吸附去除<sup>[9]</sup>.因此,氧化地下水中 $As^{III}$ 是去除砷污染的关键步骤.相比化学氧化,微生物氧化 $As^{III}$ 不会产生二次污染物<sup>[3]</sup>,同时,微生物氧化 $As^{III}$ 处理成本低.很多细菌(统称为三价砷氧化菌AsOB)能够利用 $As^{III}$ 作为电子

供体进行氧化还原反应,从而将 $As^{III}$ 氧化为 $As^V$ .在这些AsOB中,自养型AsOB能够从 $As^{III}$ 氧化过程中获得能量,实现将CO<sub>2</sub>转化成细胞所需的有机碳源进行生长<sup>[10]</sup>.

近年来,很多研究利用零价铁(ZVI)来去除废水中的砷<sup>[11-12]</sup>.目前认为在厌氧条件下,ZVI主要通过沉淀作用去除砷;而在好氧条件下,砷则被ZVI及其生成铁的氧化产物表面吸附或共沉淀作用去除<sup>[11]</sup>.也有研究表明,ZVI在对 $As^{III}$ 的去除过程中可能同时包含氧化和吸附两个作用,从而影响砷的去除效率<sup>[13]</sup>.因此,本研究重点考察ZVI存在对生物氧化及去除 $As^{III}$ 的可能影响.选择石英砂及包裹有ZVI的石英砂分别作为载体材料填充在两个固定床反应器中,接种实验室富集的AsOB聚生体,长期运行过程中改变不同水力停留时间 $t_{HR}$ 研究微生物氧化 $As^{III}$ 规律.

1 材料和方法

1.1 实验装置

如图1所示,实验装置为R1和R2两个反应器,反应器直径为50 mm,高度为600 mm. R1用1 335 g石英砂(直径为4 mm±0.5 mm)填充,R2用1 322 g石英砂均匀包裹上质量比为1%的ZVI

填充,填充高度均为 450 mm. 反应器搭建完成后在密闭反应器循环挂膜 3 d.

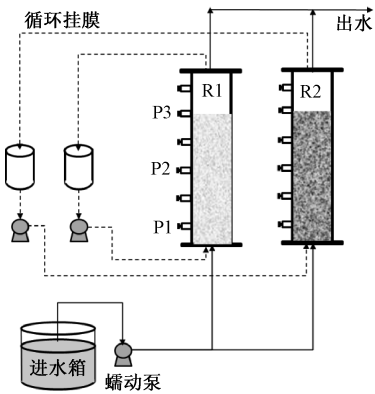


图1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup pilot

1.2 水力学特性

反应器运行前测定水力学特性. 测量反应器总体积  $V$ , 填充支撑材料石英砂后进满水, 然后将反应器中水重力排出, 其中可被“排出”液体体积记为  $V_{排}$ ; 被“保留”在反应器内部的液体体积记为  $V_{留}$ . 反应器总体积除去“排出”液体和“保留”液体即为填料所占体积, 水力停留时间  $t_{HR}$ :

$$t_{HR} = V_{排} / Q,$$
 (1)

式中:  $Q$  为流速.

通过研究反应器的停留时间分布 (RTD) 确定反应器中流体力学特征<sup>[14]</sup>. 在某个时间点  $t_0$  将反应器进水由去离子水改变为浓度为 5 g/L 的示踪剂 (NaCl), 在线记录反应器进口和出口处的电导率  $C_{进}$  和  $C_{出}$  ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ), 并计算统一数值  $F(t)$ <sup>[15]</sup>:

$$F(t) = \frac{C_{出}}{C_{进}}.$$
 (2)

1.3 AsOB 的接种与富集

自养三价砷氧化菌聚生体 (AsOB) 接种自实验室培养的污泥, 其在序批式活性污泥反应器 (SBR) 中连续培养 3 a. 取 SBR 中 20 mL 上清液加入 300 mL 含 10 mg/L  $\text{As}^{\text{III}}$  的浓缩液. 富集 5 d 后将该混合液泵入生物固定床中, 并以 15.2 mL/min 的流速在室温下循环挂膜 72 h.

1.4 进水水质与运行条件

实验所用进水根据典型砷污染地下水水质组成 (见表 1) 制备合成地下水, 并且添加少量营养物质用于微生物的生长<sup>[15]</sup>. 此外, 本实验中,  $\text{NaAsO}_2$  作为添加  $\text{As}^{\text{III}}$  (10 mg/L) 的唯一来源.

反应器经 72 h 接种后开始运行. 通过改变蠕动泵的流速调整  $t_{HR}$ , 将实验分为 4 个阶段. 其中

阶段 1: 0 ~ 17 d,  $t_{HR}$  为 6 h; 阶段 2: 18 ~ 23 d,  $t_{HR}$  为 3 h; 阶段 3: 24 ~ 34 d,  $t_{HR}$  为 1 h; 阶段 4: 35 ~ 42 d,  $t_{HR}$  为 0.67 h.

表 1 进水水质的化学组成

Tab.1 Chemical characteristics of the synthetic water

(mg·L <sup>-1</sup> )							
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
2	1.2	8.5	11.7	3.8	12.2	7.1	18.6

1.5 批次实验

在反应器运行 42 d 后, 停止系统运行并且在重力作用下将水排出, 仔细收集每个反应器内部不同高度支撑材料与生物膜. 分别收集位于反应器底部 0 ~ 5 cm (S1), 10 ~ 20 cm (S2), 30 ~ 40 cm (S3) 的材料样品, 将湿体积 30 mL 样品清洗一次 (洗掉材料表面的  $\text{As}$ ) 后置于具有 100 mL 合成地下水 (10 mg/L 的  $\text{As}^{\text{III}}$ ) 的无菌瓶中. 最后, 将样品在 140 r/min 室温 (20 °C) 下置于振荡培养箱 (HDL apparatus、HZQ-F160) 中振荡. 分别在 20、40、60、90、120、180、210、240、300 min 时取样分析砷形态及浓度.

1.6 样品保存与测试方法

从进水口和沿反应器数值方向的 3 个点 (P1、P2、P3) 收集水样. 为了保存  $\text{As}$  的形态, 所有样品用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 用体积分数为 1% 的 HCl 溶液酸化并在 4 °C 冰箱中保存.  $\text{As}^{\text{III}}$  和  $\text{As}^{\text{V}}$  的监测采用高效液相-原子荧光光谱法联用 (HPLC-UV-HGAFS、SA520 - PF52), 总  $\text{As}$  采用原子荧光光谱法 (AFS、PF52) 分析测定.

2 结果与讨论

2.1 反应器的水力特征

为了确定生物固定床反应器的水力特性, 本研究测定了反应器中填料、液体所占比例及不同流速下的水力分布. 如图 2(a) 所示, 支撑介质石英砂所占总体积的 30%,  $V_{留}$  所占比例为 11%. 保留液体  $V_{留}$  主要是附着在石英砂表面形成的水膜<sup>[16]</sup>, 这为自养菌的生长提供相对稳定的有利环境.

图 2(b) 是在 5 个流速下对于生物固定床反应器随时间变化的  $F(t)$  结果,  $F(t)$  曲线的特点是在某一时间段数值快速变化. 这个结果表明对于被测流速, 反应器内流动接近于活塞流, 不同于混合流在反应器内迅速混匀的特性, 即液体进入反应器后慢慢推进, 由下至上经过固定床, 随着流速的增大, 这个特征并未发生明显变化.

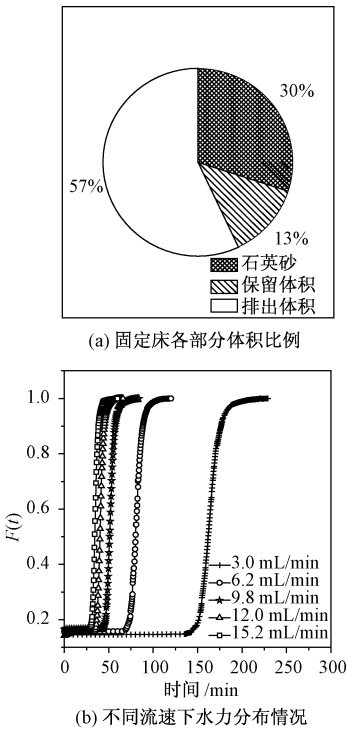


图2 固定床反应器中水力特性

Fig.2 Characterization of hydrodynamic conditions in fixed-bed reactor

2.2 长期运行中反应器对 As<sup>III</sup> 的氧化与吸附  
长期运行中反应器对 As<sup>III</sup> 的氧化与吸附情况如图3所示。

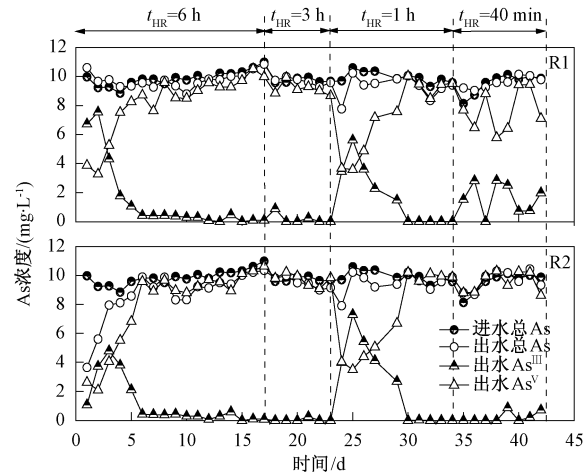


图3 R1和R2反应器中三价砷的氧化及去除运行结果  
Fig.3 Evolution of As<sup>III</sup> speciation and removal in R1 and R2

反应器运行期间进水 As<sup>III</sup> 保持在 10 mg/L. 第1阶段,前3 d 反应器 R2 中观察到总砷明显下降,但在之后的运行过程中,总砷几乎无明显变化. 监测发现在反应器 R1 的出口中,As<sup>III</sup> 的浓度在第2 d 达到 7.6 mg/L,随后迅速降低,最后在第6 d 完全氧化;反应器 R2 的出水中,As<sup>III</sup> 的浓度在

第3 d 达到 4.8 mg/L,最后在第6 d 达到完全氧化. 第18 d,  $t_{HR}$  从 6 h 降低到 3 h 时,几乎 100% 的 As<sup>III</sup> 被氧化. 第3阶段,  $t_{HR}$  在第24 d 缩短至 1 h, 在第25 d, R1 和 R2 出口处 As<sup>III</sup> 浓度分别升高至 5.6 和 7.3 mg/L,在第30 d 出口处的 As<sup>III</sup> 逐渐降至为零,这一阶段表明,随着  $t_{HR}$  急剧降低,有铁存在的条件下对微生物的氧化并无明显促进作用. 阶段4即第34 d,改变  $t_{HR}$  为 40 min, R1 出口处 As<sup>III</sup> 浓度在 0.7 ~ 2.8 mg/L 之间波动,在前人的研究中观察到类似结果<sup>[14]</sup>. 而在 R2 中,即使在较短  $t_{HR}$  时,As<sup>III</sup> 也能完全氧化,这可能是由于微生物结合 ZVI 化学氧化有利于氧化的进行<sup>[17]</sup>.

一方面,底物(如 As<sup>III</sup>、氮和磷等)的体积负荷随  $t_{HR}$  的降低而相应升高,这可以促进固定床反应器中微生物生长<sup>[18]</sup>;另一方面,  $t_{HR}$  的降低会使反应器中水流的剪切力增大,微生物接触到的毒性升高,填料表面的部分生物膜可能被冲走<sup>[19]</sup>.

2.3 反应器中各水平层对 As<sup>III</sup> 的氧化情况

在反应器入口处取 As<sup>III</sup> 样监测,在3个不同高度的出口处取 As<sup>V</sup> 采样测定. 在整个反应器中和不同层(P1 为 5 cm; P2 为 25 cm; P3 为 45 cm) 中 As<sup>V</sup> 的浓度变化情况如图4中所示。

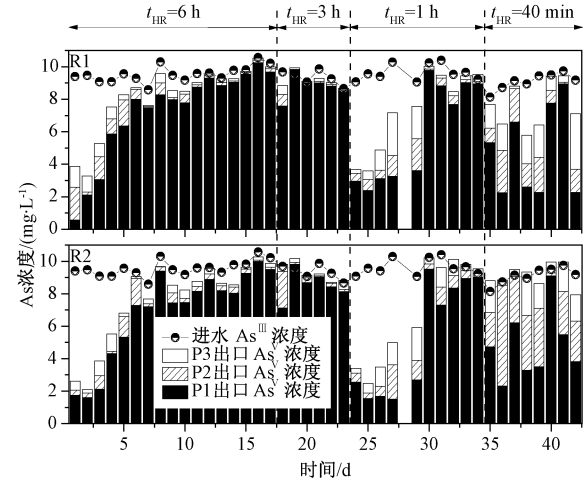


图4 生物膜固定床反应器中不同高度出口处的五价砷  
Fig.4 As<sup>V</sup> at different level outlet in biofilm fixed-bed reactors

在两个反应器中各层对氧化 As<sup>III</sup> 的贡献不均匀,并且在整个反应器运行期间,大部分的 As<sup>III</sup> 在第1层(入口 ~ P1) 中被氧化. 在阶段1 ( $t_{HR} = 6 h$ ),在 R1 和 R2 的各层中氧化的 As<sup>III</sup> 相当,因为 AsOB 通过循环接种的方式被均匀地固定在反应器各个水平层,而底层接触到的 As<sup>III</sup> 的浓度最高,所以在最底层 AsOB 的生长最快,大量的 As<sup>III</sup>

在第1层内被氧化.当 $t_{\text{HR}}$ 从6 h降低到3 h时没有观察到明显的变化.然而,当 $t_{\text{HR}}$ 从3 h降低至1 h时,R1和R2中仅有47%和44%的 $\text{As}^{\text{III}}$ 被氧化,直到第30 d,第1层又能将 $\text{As}^{\text{III}}$ 完全氧化.在阶段4中,反应器R1和R2中观察到各层对 $\text{As}^{\text{III}}$ 氧化的贡献有显著差异:R1中第1、2、3层所氧化的 $\text{As}^{\text{III}}$ 占进水的比例分别为52%、16%、16%,R2中分别为52%、33%、15%.与其他较高水平层相比,在固定床的底部显然具有更高的氧化水平<sup>[20]</sup>.

2.4 动力学试验

42 d后,停止反应器运行.将上流式固定床反应器R2中的填料按照3个不同水平高度取出.如图5所示,通过动力学试验研究不同水平层的填料对 $\text{As}^{\text{III}}$ 的氧化与去除规律.

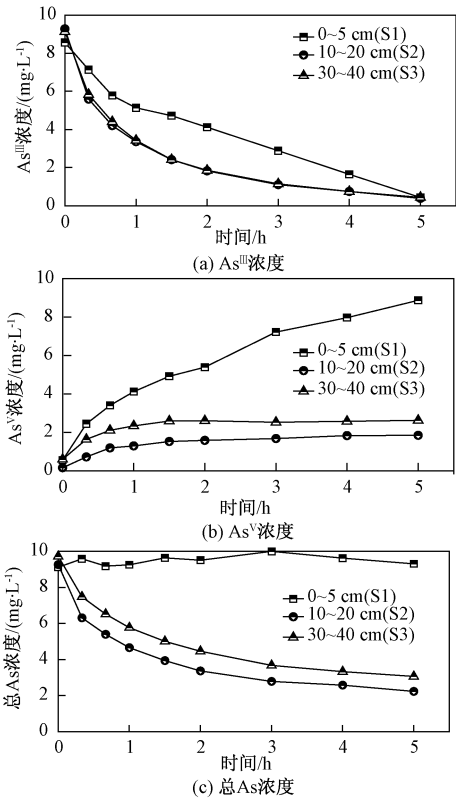


图5 R2生物膜固定床中不同水平层收集填料批次试验中不同形态砷浓度变化

Fig. 5 Arsenic monitoring in batch tests conducted with sand support collected at different levels of R2

从图5(c)观察到,R2的不同水平层填料动力学试验中S1层总砷不变,S2、S3总砷下降是由铁氧化物吸附或共沉淀对砷去除的结果.图5(a)中S1层 $\text{As}^{\text{III}}$ 呈线性下降,是由于 $\text{AsOB}$ 对其氧化转化为 $\text{As}^{\text{V}}$ ,而S2、S3中 $\text{As}^{\text{III}}$ 的下降是 $\text{AsOB}$ 氧化和ZVI吸附的共同结果.动力学试验结果证明ZVI存在对 $\text{As}^{\text{III}}$ 生物氧化和总砷去除有重要

作用.

3 结论

- (1)本试验中上流式固定床反应器内流体特征为活塞流.
- (2)在 $t_{\text{HR}}$ 为6、3、1 h时接种实验室培养 $\text{AsOB}$ 的固定床反应器完全氧化10 mg/L的 $\text{As}^{\text{III}}$ ;  $t_{\text{HR}}$ 为40 min时,R2仍能完全氧化 $\text{As}^{\text{III}}$ ,氧化效率高于R1的84%.反应器内填料氧化能力由下向上轴向依次减小.
- (3)在较高 $t_{\text{HR}}$ 时,ZVI对微生物氧化并无明显促进;在较低 $t_{\text{HR}}$ 时,ZVI有益于上流式固定床反应器中微生物膜的稳定.

参考文献:

[1] 罗婷,景传勇. 地下水砷污染形成机制研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 77-83.

[2] HE J, CHARLET L. A review of arsenic presence in China drinking water [J]. Journal of hydrology, 2013, 492(10): 79-88.

[3] SINGH R, SINGH S, PARIHAR P, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2015, 112: 247-270.

[4] SUN W J, SIERRA-ALVARZ R, MILNER L, et al. Arsenite and ferrous iron oxidation linked to chemolithotrophic denitrification for the immobilization of arsenic in anoxic environments [J]. Environmental science and technology, 2009, 43(17): 6585-6591.

[5] 王岩,刘奉滨,郎龙麒,等. 三价砷对SBRs反应系统中活性污泥的影响研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(5): 109-112.

[6] 王鸣涛,李腾,朱迟,等. MIEX-DOC离子交换树脂的饮用水除砷研究[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(3): 71-74.

[7] NGUYEN C M, BANG S, CHO J, et al. Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane [J]. Desalination, 2009, 245(1): 82-94.

[8] 赵雅光,万俊锋,刘奉滨,等. 零价铁(ZVI)治理水体砷污染研究进展[J]. 环境化学, 2013, 36(10): 1943-1949.

[9] MANNING B A, FENDORF S E, BOSTICK B, et al. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. Environmental science and technology, 2002, 36(5): 976-981.

[10] 洪斌. 微生物对砷的地球化学行为的影响:暨地下水砷污染机制的最新研究进展[J]. 地球科学进

- 展, 2006, 21(1): 77–82.
- [11] SUN H, WANG L, ZHANG R, et al. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron [J]. Journal of hazard mater, 2006, 129 (1/3): 297–303.
- [12] BITERNA M, ANTONOGLIOU L, LAZOU E, et al. Arsenite removal from waters by zero valent iron: batch and column tests [J]. Chemosphere, 2010, 78(1): 7–12.
- [13] LEUPIN O X, HUG S J, BADRUZZAMAN A B M. Arsenic removal from bangladesh tube well water with filter columns containing zerovalent iron filings and sand [J]. Environmental science and technology, 2005, 39(20): 8032–8037.
- [14] WAN J, KLEIN J, SIMON S, et al. As<sup>III</sup> oxidation by thiomonas arsenivorans in up-flow fixed-bed reactors coupled to as sequestration onto zero-valent iron-coated sand [J]. Water research, 2010, 44 (17): 5098–5108.
- [15] MICHON J, DAGOT C, DELUCHAT V, et al. As (III) biological oxidation by CAsO1 consortium in fixed-bed reactors [J]. Process biochemistry, 2010, 45(2): 171–178.
- [16] KOKUSHO T. Water film in liquefied sand and its effect on lateral spread [J]. Journal of geotechnical & geoenvironmental engineering, 1999, 125 (10): 817–826.
- [17] LIEN H L, WILKIN R T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2005, 59(3): 377–386.
- [18] LI H, ZENG X C, HE Z, et al. Long-term performance of rapid oxidation of arsenite in simulated groundwater using a population of arsenite-oxidizing microorganisms in a bioreactor [J]. Water research, 2016, 101: 393–401.
- [19] DASTIDAR A, WANG Y T. Modeling arsenite oxidation by chemoautotrophic thiomonas arsenivorans strain b6 in a packed-bed bioreactor [J]. Science total environmental, 2012, 432: 113–121.
- [20] SUN W J, ALVAREZ R S, FIELD J A. The role of denitrification on arsenite oxidation and arsenic mobility in an anoxic sediment column model with activated alumina [J]. Biotechnology and bioengineering, 2010, 107(5): 786–794.

## Effect of ZVI on Microbial Oxidation of As<sup>III</sup> in Up-flow Fixed Bed

WAN Junfeng, CAI Lifang, ZHANG Yucong, WANG Yan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The possible effects of microbial oxidation and removal of As<sup>III</sup> in the presence of zero valent iron (ZVI) were studied. Quartz sand and that loaded with ZVI were filled into two up-flow fixed-bed reactors (R1 and R2) as support materials and microorganisms were inoculated and domesticated. The regularity of microbial oxidation of As<sup>III</sup> was studied with varied hydraulic retention time  $t_{HR}$ . The results showed that we could get the highest capacity of microbial oxidation at the bottom of the reactors. At higher  $t_{HR}$ , almost 100% of As<sup>III</sup> was oxidized in R1 and R2. When  $t_{HR}$  was changed to 0.67 h, R2 exhibited higher oxidation performance than R1. The presence of ZVI was more favorable for microbial oxidation of As<sup>III</sup>.

**Key words:** groundwater; arsenite; microbial oxidation; zero valent iron; hydraulic retention time